

На правах рукописи

Чазов Андрей Игоревич

**Исследование функциональных свойств ИК-световодов на
основе кристаллов твердых растворов галогенидов
серебра и одновалентного таллия**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре «Физической и коллоидной химии» химико-технологического института ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина».

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор,
Жукова Лия Васильевна

Официальные оппоненты:

Номоев Андрей Валерьевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории наносистем, доцент кафедры экспериментальной и космической физики Бурятского государственного университета.

Шеманин Валерий Геннадиевич, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой ОНД Новороссийского политехнического института (филиала) ФГБОУ ВПО КубГТУ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН), г. Екатеринбург.

Защита состоится «20» июня 2014 г. в 15:00

На заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, ул. Мира 19, зал Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан _____ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
профессор, доктор физико-математических наук

Г.И.Пилипенко

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Интенсивное развитие волоконной оптики от ближней (0,8-3,0 мкм) до средней (3,0-50,0 мкм) инфракрасной области требует наличия соответствующей базы, которая, в первую очередь, должна быть представлена материалами, обладающими специальными физико-химическими свойствами. Как показали исследования последнего десятилетия, к таким материалам можно отнести твердые растворы галогенидов серебра. Однако кристаллы и волокна на их основе обладают высокой фоточувствительностью, а изготовление структурированных волокон для работы в одномодовом режиме затруднено сложностью получения кристаллов сердцевины и оболочки с малой (<5%) разницей показателей преломления. Кроме того, одно- и многомодовые волокна на основе кристаллов галогенидов серебра [1] прозрачны до 20 мкм, тогда как существуют задачи, требующие пропускания в более длинноволновую область.

Разработанные кристаллы систем AgCl-AgBr-AgI(II) и AgBr-II [2] являются перспективными материалами для создания из них методом экструзии фотонно-кристаллических (PCF) ИК-световодов с расширенным диапазоном пропускания 2,0-40,0 мкм. Наибольший интерес представляют структурированные одномодовые волокна и волокна с расширенным диаметром поля моды, которые необходимы для применения в лазерной технике, фотонике, нано- и акустоэлектронике, низкотемпературной ИК-пирометрии, для космических исследований (проекты ESA и NASA по поиску планет, подобных Земле) и иных применений.

Отсутствие данных об изготовлении и исследовании свойств оптических волокон из кристаллов указанных систем, содержащих иодид одновалентного таллия, ставит актуальную задачу расчета, моделирования, изготовления и комплексного изучения основных свойств ИК-волокон различных структур на основе данных систем.

Расчет, моделирование и изготовление одномодового PCF-волокна двумерной структуры с увеличенным полем моды представляет особый интерес:

такое волокно будет обладать комплексным преимуществом перед световодами систем AgCl-AgBr в виде увеличенного диапазона пропускания и передаваемой мощности, повышенной фотостойкости, более низких оптических потерь.

Работа выполнялась согласно:

- Единому Государственному Заказу по темам - «Исследование физико-химических свойств и синтеза нового класса сцинтилляционных и сенсорных световодов на основе галогенидов серебра» (№ госрегистрации 01200215634); «Исследование научных основ роста монокристаллов $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$ и экструзии наноразмерных одно- и многомодовых инфракрасных и сцинтилляционных световодов» (№ госрегистрации 01200802978); «Физико-химические исследования получения новых монокристаллов AgBr-TlI, AgBr-(TlBr_xI_{1-x}) для спектрального диапазона от 0,4 до 45,0 мкм и экструзии микроструктурированных и нанокристаллических инфракрасных световодов, обладающих сцинтилляционными свойствами» (№ госрегистрации Н.687.42Б.003/12);

- программе «Старт» по теме «Разработка и исследование способа синтеза инфракрасных кристаллов с прогнозируемыми свойствами, ИК-световодов и волоконно-оптических устройств на их основе» (№ госрегистрации 0120041826);

- программам «У.М.Н.И.К. 2010» и «У.М.Н.И.К. 2011» по теме «Разработка и исследование свойств наноструктурированных оптических инфракрасных волокон на основе галогенидов серебра» (№ госрегистрации 9213).

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы является комплексное исследование оптико-механических свойств нано- и микроструктурированных ИК-световодов на основе кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. теоретически и экспериментально определить фундаментальные характеристики одномодовых и многомодовых ИК-световодов для работы на длине волны 10,6 мкм (CO₂-лазер);
2. выполнить компьютерное моделирование в программе Source-Model Technique Package (SMTP), интегрированной с Matlab, структуры ИК-световодов и распределения световодных мод по сечению световода с помощью эффективных показателей преломления (n_{eff});
3. изготовить одномерные (1D) и двумерные (2D) структуры ИК-световодов на основе кристаллов систем AgCl-AgBr и AgBr-TlI для работы на длине волны CO₂-лазера;
4. создать экспериментальные стенды и провести измерения основных свойств кристаллов и ИК-световодов.

Научная новизна

- Впервые проведено компьютерное моделирование в программе Source-Model Technique Package (SMTP), а также визуализация поля моды для каждого эффективного показателя преломления (n_{eff}) на длине волны 10,6 мкм 1D- и 2D-структур с использованием математических и физических характеристик материала сердцевины и оболочки ИК-световодов, полученных из кристаллов на основе твердых растворов AgCl_xBr_{1-x} и Ag_{1-x}Tl_xBr_{1-x}I_x.

- Впервые рассчитаны фундаментальные характеристики и изготовлены одномодовые и многомодовые ступенчатые ИК-световоды ($\lambda=10,6$ мкм) на основе кристаллов систем AgCl-AgBr и AgBr-TlI при оптимальных составах сердцевины и оболочки.

- Впервые на основании моделирования изготовлен микроструктурированный ИК-световод с фотонными запрещенными зонами с диаметром сердцевины 98 мкм состава Ag_{0,86}Tl_{0,14}Br_{0,86}I_{0,14} и шестью вставками диаметром 42 мкм состава Ag_{0,89}Tl_{0,11}Br_{0,89}I_{0,11}; продемонстрировано, что данный световод имеет одномодовый режим работы и увеличенное поле моды.

- Впервые исследованы некоторые оптические и механические свойства кристаллов и ИК-световодов на основе систем AgCl-AgBr-TlI и AgBr-TlI. Для

кристаллов определены показатели преломления ($\lambda=10,6$ мкм), спектральное пропускание, коэффициент Пуассона и модуль Юнга. Для ИК-волокон определены спектральное пропускание, оптические потери ($\lambda=10,6$ мкм), распределение вытекающих из ИК-световода мод в дальнем поле, фотостойкость, а также предел прочности на разрыв.

Практическая значимость работы

- Получены данные по определению некоторых оптических и механических свойств ранее не исследовавшихся кристаллов и волокон на основе систем AgCl-AgBr и AgBr-TlI: показано, что кристаллы и волокна, имеющие в составе иодид одновалентного таллия, обладают более низкими оптическими потерями (до 0,1 дБ и менее), расширенным диапазоном пропускания (до 40 мкм в дальнюю ИК-область).

- Показано, что кристаллы твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия являются перспективным материалом для изготовления ИК-волокон с заданными свойствами: продемонстрирована хорошая сходимость результатов моделирования распределения мод по сечению волокон разных структур с экспериментальными данными.

- На основе полученных ступенчатых волокон разработаны три конструкции оптоволоконных зондов с различными типами съемного чувствительного элемента, предназначенных для использования в ИК-Фурье спектроскопии. Сконструирован зонд со съемным элементом типа «петля», предназначенный для работы с неагрессивными средами.

- На базе результатов исследований, лежащих в основе диссертационной работы, при Уральском федеральном университете создан Инновационно-внедренческий центр «Центр инфракрасных волоконных технологий», деятельностью которого является исследование и разработка новой волоконно-оптической продукции для спектрального диапазона от 2,0 до 40,0 мкм.

Защищаемые положения

1. Проведенное в программе Source Model Technique Package моделирование структуры ИК-световодов, основанное на показателях преломления, в

том числе эффективных, показало возможность создания одно- и многомодовых ИК-световодов на основе кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия. Получены данные по распределению световодных мод по сечению таких волокон. Программно визуализирована структура поля моды волокон, зависящая от геометрии и положения вставок и сердцевинны волокна; а также от показателей преломления вставок (сердцевинны) и оболочки и длины волны излучения.

2. Расчет и результаты экспериментального определения фундаментальных характеристик одномодовых и многомодовых ИК-световодов, изготовленных из кристаллов AgCl-AgBr и AgBr-TlI (для работы на длине волны $\lambda=10,6$ мкм).

3. Оптические параметры полученных одно- и многомодовых ступенчатых волокон и микроструктурированного 2D одномодового волокна с запрещенными зонами по данным измерений соответствуют результатам моделирования. Волокна имеют низкие оптические потери (до 0,1 дБ/м), что обусловлено оптимальной поликристаллической структурой, образующейся при экструзии волокон при подобранных экспериментально условиях.

4. ИК-световоды на основе галогенидов серебра, имеющие в своем составе иодид одновалентного таллия, обладают более высокой фотостойкостью. Фотостойкость при облучении УФ излучением ($\lambda=320$ нм) для световодов состава $\text{Ag}_{0,92}\text{Tl}_{0,08}\text{Br}_{0,92}\text{I}_{0,08}$ в 6,5 раз выше по сравнению с световодами состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$.

5. ИК-волоконный зонд с элементом типа «двойная петля», изготовленным из кристаллов системы $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Br}_x\text{I}_{1-x}$, позволяет проводить качественный и количественный анализ в реакционной смеси методом ИК-Фурье спектроскопии. Достигнуты относительные погрешности определяемых органических соединений от 0,5% до 13,8% в зависимости от концентрации. Минимальная определенная концентрация находится на уровне 10^{-3} моль/л.

Достоверность. Научные результаты и выводы, сформулированные в диссертации, обоснованы полученными в работе данными, как теоретическими,

так и воспроизводимыми экспериментально, и не противоречат существующим положениям науки. Все эксперименты проведены на аттестованном оборудовании. Достоверность результатов подтверждается также использованием современных методов исследования и оборудования.

Личный вклад автора. Автор выполнил весь комплекс измерений оптических свойств кристаллов и световодов, таких как показатель преломления – методом Майкельсона и ИК-спектроскопией; спектральный диапазон пропускания кристаллов и ИК-световодов на ИК-Фурье спектрометре, наноструктура световодов с помощью РЭМ, распределение интенсивности излучения в дальнем поле, фотостойкость, оптические потери с использованием CO₂-лазера, а также изучил прочностные характеристики световодов на испытательной машине. Автором работы лично изготовлены стенды для измерения оптических характеристик, выполнено моделирование одно- и многомодовых 1D и 2D ИК-световодов в программе Source Model Technique Package. На основании моделирования были подобраны параметры экструзии, изготовлены заготовки и проведена экструзия смоделированных волокон. Совместно с к.х.н. Корсаковым А.С. на основании изученной диаграммы системы AgBr-TII выращивал кристаллы этой системы различного состава, а также кристаллы систем AgCl-AgBr и AgCl-AgBr-AgI(TII).

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на 12^{-ой} и 13^{-ой} Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика - 2005 и 2006» (Москва); на 4^{-ой} и 5^{-ой} межрегиональной молодежной научной школе «Материалы нано-, опто- и микроэлектроники: физические свойства и применение» (Саранск, 2005 и 2006); на всероссийской конференции по волоконной оптике (Пермь 2009, 2011), на всероссийской конференции «Высокочистые вещества и материалы» (Нижний Новгород, 2011).

Участие в выставках. Образцы кристаллов, ИК-световодов и волоконных кабелей демонстрировались на 36^{-м} Международном салоне изобретений, новой техники и технологий (Женева, 2008) - получены золотая медаль и ди-

плом; на Российских и Международных Форумах по Нанотехнологиям 2008, 2009, 2010, 2011, 2012 (Москва); на XI Российском экономическом форуме «Урал-техно. Наука. Бизнес» (Екатеринбург, 2006) – присуждена **золотая медаль**; на 2^{-ой}, 3^{-ой}, 4^{-ой} Уральской венчурной выставке – ярмарке «Инновации 2006, 2007, 2008» (Екатеринбург) – присуждены **золотая медаль и диплом**; на выставке «Приборостроение и электроника 2007» и евроазиатском форуме «Инвест 2007» (Екатеринбург); на международной промышленной выставке «ИННОПРОМ 2011, 2012, 2013» (Екатеринбург).

Публикации. По материалам диссертации опубликована 31 работа, из них 2 – в журналах ВАКа, 7 – в зарубежных изданиях, 5 – в трудах международного оптического конгресса «Оптика XXI века», 4 - в отечественных сборниках, 5 – в тезисах конференций, получено 5 патентов РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения, содержит 125 страниц машинописного текста, включая 22 таблицы и 58 рисунков, библиографический список из 161 наименования цитируемой литературы.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, определены цели и задачи диссертации, описаны научная новизна и практическая значимость работы. Кратко изложено основное содержание работы по главам.

В первой главе дано описание материалов современной инфракрасной (ИК) техники и волоконной оптики, представленных двумя основными классами: стеклами на основе различных соединений (фториды тяжелых металлов, германий, элементы III группы периодической таблицы) и кристаллами. Показано, что за счет уникальных оптических и механических свойств именно кристаллы на основе твердых растворов (ТР) галогенидов серебра являются единственными пригодными кристаллами для создания из них методом экструзии ИК-световодов, потребность в которых в последние несколько десятилетий сильно возросла.

Дано краткое описание технологической схемы получения ИК-световодов методом экструзии. Подробно рассмотрены физико-химические и оптические методы анализа, используемые для определения свойств кристаллов и оптических волокон. Для определения химического состава используются методы атомно-эмиссионной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Исследования оптических свойств включают методы лазерной калориметрии, ИК- и УФ-спектроскопии, рентгеновской люминесценции. Помимо этого, приведены данные по исследованию механических свойств материалов (твердость, прочность, пластичность).

Поскольку материалы на основе галогенидов серебра являются достаточно дорогими, а технология получения ИК-волокон, особенно в виде фотонно-кристаллических (микроструктурированных) волокон – трудоемкой, необходимо использование математического аппарата и специализированного программного обеспечения для того, чтобы смоделировать структуру и поведение излучения в оптоволокне без его изготовления. Краткое описание некоторых современных программ, используемых для моделирования различных типов оптических волокон, также приведено в первой главе.

Как показывают производственная и экспериментальная практики, значительная часть свойств ИК-волокна определяется качеством кристаллов, из которых его изготавливают.

Вторая глава содержит сведения о термодинамическом исследовании новой диаграммы системы AgBr-TlI, в котором принимал участие автор. Методами ДТА и РСА изучен фрагмент этой системы и установлена область существования твердых растворов замещения структурного типа NaCl в диапазоне температур 298-763 К и составов до 12 мас. % TlI в AgBr.

Кроме того, в главе приведено описание использованных при получении образцов методик подготовки сырья и роста кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия.

В таблице 1 приведены составы кристаллов, которые выращены из шихты, полученной методом термозонной кристаллизации-синтеза. Для изготовле-

ния фотонных ИК-световодов использовали кристаллы систем AgCl-AgBr и AgBr-TII (см. гл. 3 и 4), кристаллы же системы AgCl-AgBr-AgI(TII) не являлись объектом настоящей работы с точки зрения получения из них ИК-световодов. Рост кристаллов осуществлялся по методу Бриджмена с аксиальной вибрацией расплава на специальной установке КПЧ-02, изготовленной при участии автора. В состав разработанных кристаллов входит TII (таблица 1), который обеспечивает расширенный диапазон пропускания кристаллов и придает структуре кристаллов высокую нанодфектность, а дефектность, в свою очередь, обеспечивает радиационную стойкость, увеличение показателя преломления и твердость кристаллов, что является определяющими факторами при изготовлении одно- и многомодовых ИК-световодов.

Таблица 1 Кристаллы на основе твердых растворов галогенидов серебра и теллура (I)

Кристаллы мас. %	AgCl	AgBr	AgI	TII
AgCl-AgBr-AgI(TII)	5.0 – 10.0	87.5 – 85.0	0.5 – 1.0	7.0 – 4.0
AgCl-AgBr-AgI(TII)	18.0 – 20.0	80.5 – 79.4	0.1 – 0.5	0.5 – 1.0
AgBr - TII	-	99.5 - 88.0	-	0.05 - 12.0
AgCl-AgBr	20.0	80.0	-	-
AgCl-AgBr	44.0	57.0	-	-
AgCl-AgBr	70.0	30.0	-	-

Приведены данные по параметрам экструзии световодов с использованием специально разработанной технологической оснастки. При этом установлено, что для экструзии необходимо использовать монокристаллические заготовки ориентации [100].

В третьей главе описана работа по моделированию фотонно-кристаллических ИК-волокон. Моделирование проводилось с помощью программы Source-Model Technique Package (SMTP), интегрированной с Matlab.

В основе алгоритма SMTP лежит методика анализа жестко связанных мод, распространяющихся по ИК-световоду. Установлена геометрия распространения мод при расчете эффективного показателя преломления n_{eff}

($\lambda=10,6$ мкм). Моделируемое поле моды представлено суперпозицией электрического и магнитного полей в области стыка сердцевин (вставок) и оболочки (матрицы) световода. Результатом моделирования являлось построение изображения распределения мод по сечению волокна, с расчетом конкретного их количества в зависимости от структуры волокна и показателей преломления составляющих его элементов. Для удобства двумерное (2D) изображение SMTP переводили в трехмерное (3D) в программе Wolfram Mathematica. Примеры смоделированных ступенчатых волокон представлены на рисунках 1, 2.

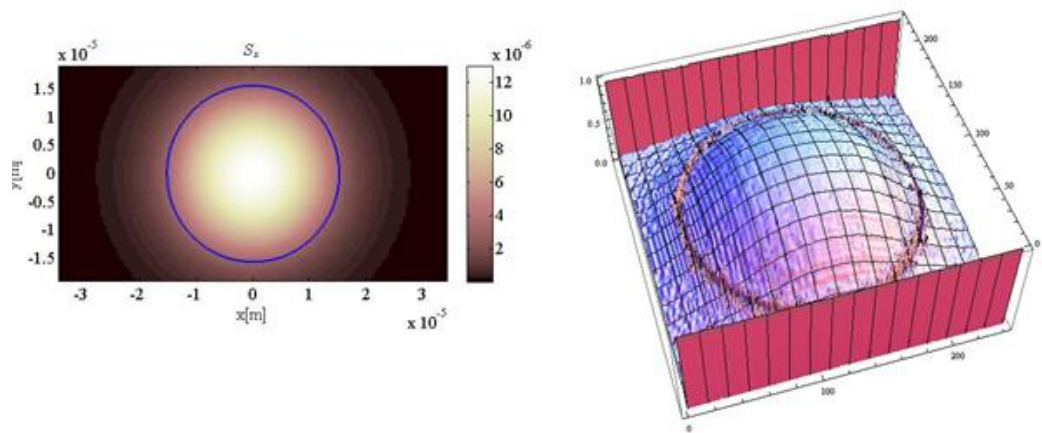


Рис. 1. 2D- и 3D-картины распределения излучения ($\lambda = 10,6$ мкм) по сечению одномодового ИК световода на основе кристаллов состава сердцевинины $\text{Ag}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Br}_{0.98}\text{I}_{0.02}$ и оболочки $\text{Ag}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}\text{Br}_{0.99}\text{I}_{0.01}$; $d_{\text{core}} = 31$ мкм, $n_{\text{eff}} = 2,2148$

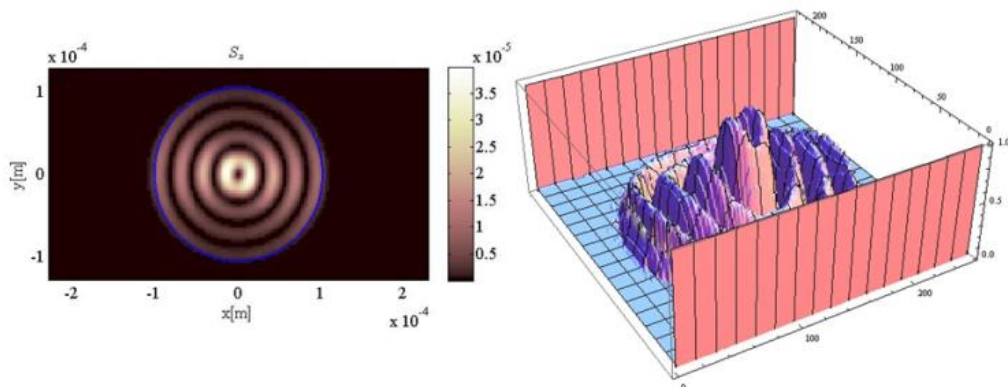


Рис. 2. 2D- и 3D-картины картины распределения излучения ($\lambda = 10,6$ мкм) по сечению многомодового световода на основе кристаллов состава сердцевинины $\text{Ag}_{0.98}\text{Tl}_{0.02}\text{Br}_{0.98}\text{I}_{0.02}$ и оболочки $\text{Ag}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}\text{Br}_{0.99}\text{I}_{0.01}$; $d_{\text{core}} = 450$ мкм, $n_{\text{eff}} = 2,2118$

Кроме того, в данной главе приведена эмпирически выведенная формула расчета нормализованной частоты световода с большим диаметром поля моды и шестью вставками. Для ее вывода предложена формула расчета эффективного показателя преломления волокна с произвольным количеством вставок (Z):

$$n_{i,\text{eff}} = \frac{n_{\text{core}} \{ [d_{\text{core}} + 2d_i + 2(\sum_{n=1}^N \alpha_n)]^2 - d_{\text{core}}^2 - Z d_i^2 \} + Z n_i d_i^2}{[d_{\text{core}} + 2d_i + 2(\sum_{n=1}^N \alpha_n)]^2 - d_{\text{core}}^2}, \quad (1)$$

где N – общее число колец вставок; α – расстояние между крайними границами вставок соседних рядов, включая расстояние между внешней границей последнего ряда и границей ИК-световода, мкм. Эффективный диаметр сердцевины может быть определен как

$$d_{\text{core}} = \Lambda_i \cdot 2^{1/2} \cdot (1 - \cos 360/Z)^{-1/2} - d_i, \quad (2)$$

где Λ_i – расстояние между вставками, мкм; d_i – диаметр вставок, мкм.

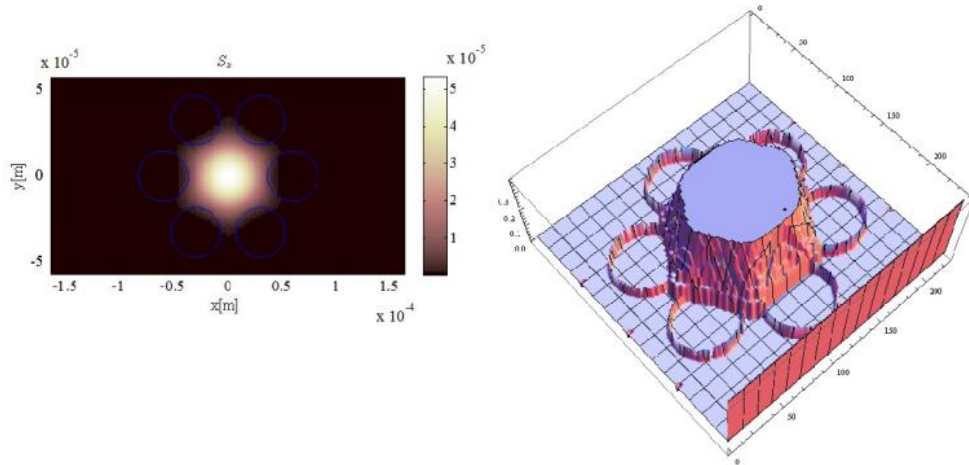


Рис. 3. Пространственное распределение излучения ($\lambda = 10,6$ мкм) по поперечному сечению одномодового световода состава сердцевины $\text{Ag}_{0,86}\text{Tl}_{0,14}\text{Br}_{0,86}\text{I}_{0,14}$ с вставками состава $\text{Ag}_{0,89}\text{Tl}_{0,11}\text{Br}_{0,89}\text{I}_{0,11}$; $d_i = 42$ мкм, $\Lambda_i = 70$ мкм, $n_{\text{eff}} = 2,2840$

Проведена серия расчетов для одно- и многомодовых ступенчатых световодов и одномодовых световодов с большим диаметром поля моды для длин

волн 10,6 и 40,0 мкм (таблица 2). Для работы на длине волны 10,6 мкм смоделирован и изготовлен световод с диаметром сердцевины 98 мкм (рисунок 3).

Четвертая глава посвящена методам измерения физических свойств разработанных кристаллов и получаемых из них методом экструзии ИК-световодов. В ней излагаются сведения о химическом составе кристаллов, степени их чистоты и спектрах пропускания.

Таблица 2 Структура ИК-световодов и их фундаментальные характеристики

λ , мкм	Многомодовые световоды				Одномодовые световоды с расширенным диаметром поля моды					
	d_{core}	$2\theta'_c$	NA	V	d_i	Λ_i	$n_{i,eff}$	$2\theta'_c$	NA	V
10,6	100	24	0,21	6,24	42	70	2,283	15	0,13	1,96
	450	24	0,21	6,24						
	900	24	0,21	6,24						
40,0	450	24	0,21	6,24	160	265	2,283	11	0,10	1,96
	900	24	0,21	6,24						

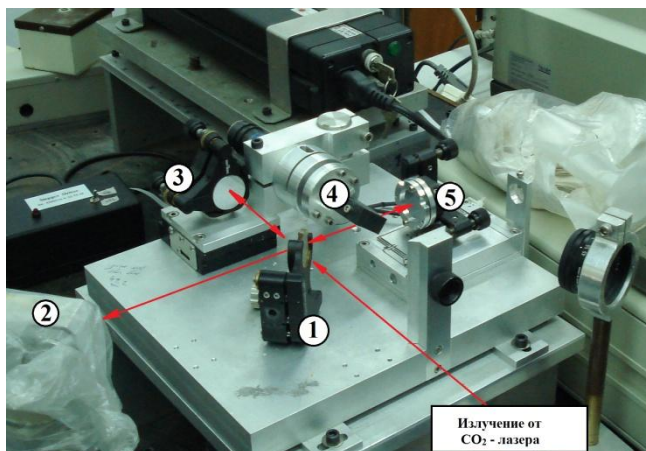


Рис. 4. Реализация метода измерения показателей преломления кристаллов по Майкельсону: 1 – делитель луча; 2 – CCD камера Spiricon; 3,5 – зеркала; 4 – держатель с образцом. Стрелки - направления хода лучей CO₂-лазера ($\lambda=10,6$ мкм)

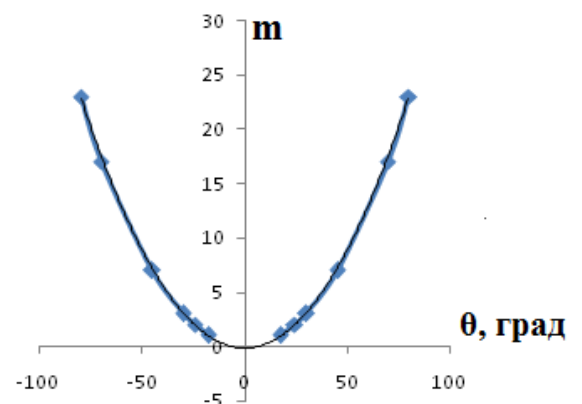


Рис. 5. График зависимости числа интерференционных максимумов от угла, дополнительного к углу падения излучения. Аппроксимирующий полином выражен уравнением $y = 0,00358x^2 - 0,00018x$, величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,999$

Показатели преломления в кристаллах измеряли на тонких плоскопараллельных пластинках дифференциальным методом с применением интерферометра Майкельсона на длине волны 10,6 мкм (рисунок 4). Расчет показателей преломления проводили по формуле (3):

$$n_s = \frac{\alpha^2 - 2(1 - \cos \theta)\alpha + 2(1 - \cos \theta)}{2(1 - \cos \theta - \alpha)}, \quad (3)$$

где $\alpha = 0,5m\lambda_0/l_s$, m – число порядка интерференционного максимума; λ_0 – длина волны падающего излучения, мкм; l_s – толщина образца, мкм; θ – угол вращения от нормального падения, рад.

После проведения серии измерений строился график зависимости числа интерференционных максимумов от угла падения излучения (рисунок 5).

Снимая с аппроксимирующего графика значение угла падения и соответствующее ему число интерференционных максимумов и подставляя в уравнение (3), получаем значение показателя преломления образца.

Результаты расчета полученных данных приведены ниже (таблица 3).

Таблица 3 Зависимость показателя преломления ($\lambda=10,6$ мкм) пленок галогенидов металлов (толщина 200 мкм) от состава

Состав	$\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$	$\text{Ag}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Br}_{0,98}\text{I}_{0,02}$	$\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$
Показатель преломления, n_s	2,200	2,220	2,230

Измерения показателей преломления кристаллов также проводили с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRPrestige-21, реализующего метод Майкельсона для широкого диапазона длин волн. Показатель преломления меняется с изменением длины волны, что приводит и к изменению периодичности пиков интерференции в ИК-спектре пропускания образца. Расчет производился по формуле:

$$n = 10^4 / (2 \cdot \delta k \cdot d), \quad (4)$$

где δk – изменения волнового числа, d – толщина пластинки, мм.

Измерение спектрального пропускания (рисунок 6) проводилось с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRPrestige-21 в диапазоне от 1,28 до 41,6 мкм.

Выявлена зависимость поглощения излучения от размера зерен и состава световода, через который оно проходит: с увеличением доли одновалентного таллия в составе световодов наблюдается уменьшение среднего размера зерна его поликристаллической структуры и уменьшение поглощения.

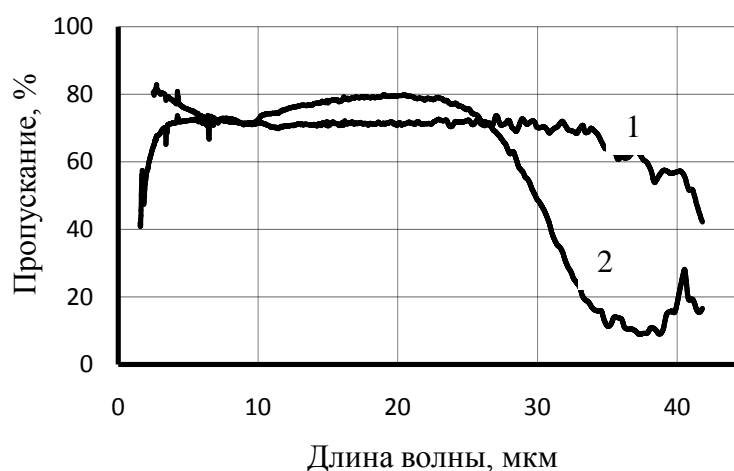


Рис. 6. Спектральное пропускание ИК-световодов длиной 50 мм состава $\text{Ag}_{0,92}\text{Tl}_{0,08}\text{Br}_{0,92}\text{I}_{0,08}$ (1) и $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ (2)

Измерение оптических потерь на 1 метр волокна проводили на специальном стенде (рисунок 7), а расчет производился методом отрезков по формуле:

$$\alpha = 10 \cdot \lg(p_2/p_1)/(l_2-l_1) \quad (5)$$

где p_2 и p_1 – мощности излучения (мВт) на выходе из образца световода длиной l_2 (причем $l_2 > 1$ м) и отрезка световода длиной l_1 , соответственно. Также на указанном стенде определяли распределение энергии излучения на выходе из торцов волокон различной структуры для подтверждения их режима действия (рисунок 8).

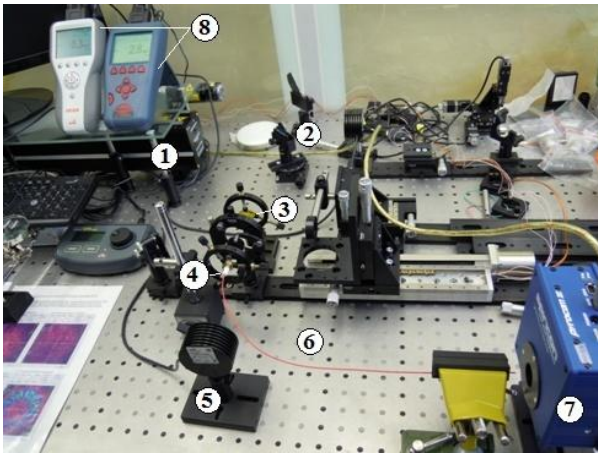


Рис. 7. Стенд для измерения оптических потерь: 1 – CO₂-лазер; 2 – Si окно; 3 – ZnSe линза; 4 – держатель ИК-волокна; 5 – термоголовка; 6 – ИК-световод; 7 – CCD камера Spiricon; 8 – дисплеи термоголовок

Оптические потери измерялись во всех получаемых ИК-световодах указанным выше способом и имеют значения в диапазоне от 0,1 и менее до 0,4 дБ/м в зависимости от состава световода.

Для исследования распределения вытекающих из ИК-световода мод в дальнем поле был собран стенд, состоящий из CO₂-лазера, линзы из ZnSe и КРТ-детектора.

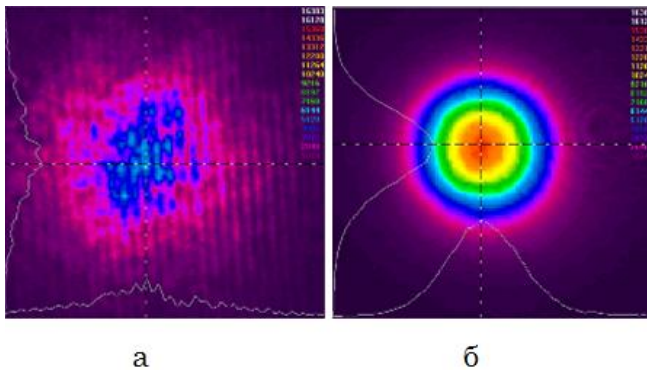


Рис. 8. Схема сканирования излучения ИК – световода в дальнем поле

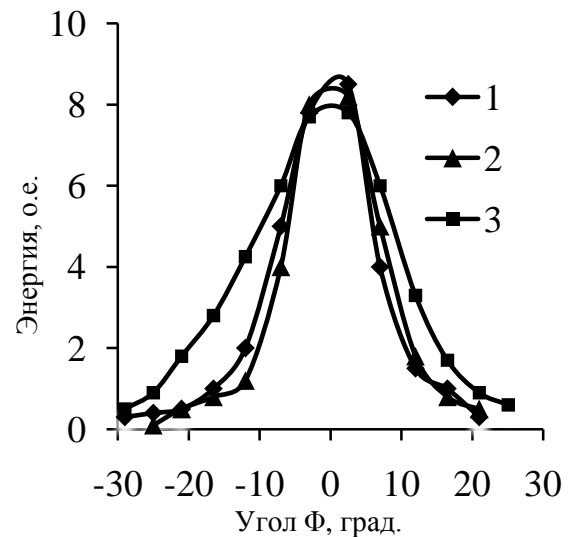


Рис. 9. Нормальное распределение энергии в дальнем поле моды для трех образцов ИК-световодов

Данный стенд позволяет определить распределение интенсивности в дальнем поле вытекающего из световода излучения (рисунок 9) на длине волны 10,6 мкм.

Составы изготовленных световодов, отвечающих кривым на рисунке 9: 1 – сердцевина: $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$; оболочка: $\text{AgCl}_{0,30}\text{Br}_{0,70}$; 2 – сердцевина: $\text{Ag}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Cl}_{0,20}\text{Br}_{0,77}\text{I}_{0,03}$; оболочка: $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$; 3 – матрица – $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Cl}_{0,22}\text{Br}_{0,73}\text{I}_{0,05}$; вставки: $\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Cl}_{0,25}\text{Br}_{0,74}\text{I}_{0,01}$.

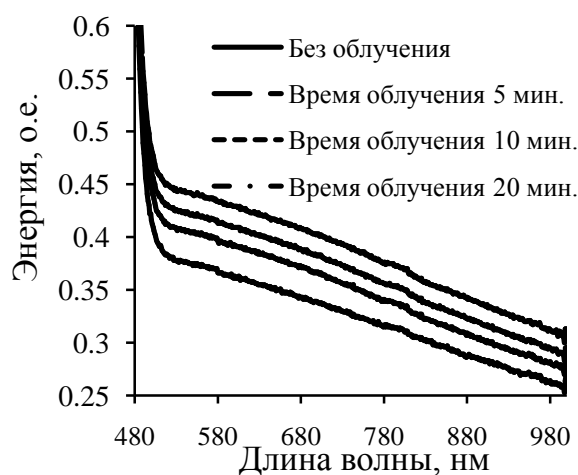


Рис. 10. Оптические потери в ИК-световоде в зависимости от времени воздействия УФ-излучения (состав – $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Cl}_{0,20}\text{Br}_{0,75}\text{I}_{0,05}$)

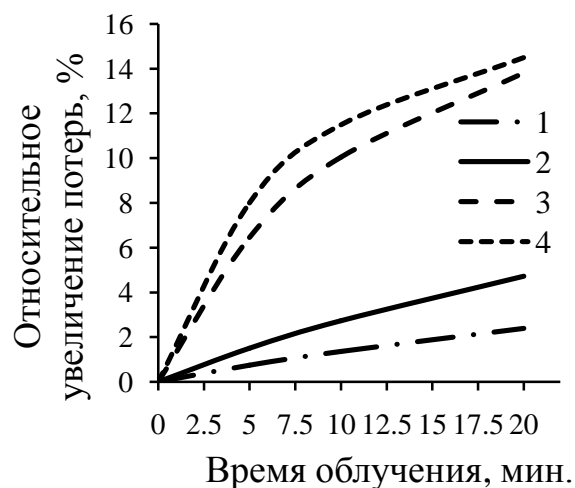


Рис. 11. Оптические потери в ИК-световодах в зависимости от времени воздействия УФ-излучения ($\lambda=320$ нм).

Структурно-чувствительные свойства кристаллов определяются составом и степенью дефектности кристаллов. Твердые растворы замещения $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Cl}_y\text{Br}_z\text{I}_{1-y-z}$, $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Br}_x\text{I}_{1-x}$ являются дефектными кристаллами. По сравнению с кристаллами AgCl и AgBr , они более устойчивы к видимому и ИК-излучению, что иллюстрируют рисунки 10 и 11.

Составы ИК – световодов, соответствующие кривым на рисунке 11: 1 - $\text{Ag}_{0,92}\text{Tl}_{0,08}\text{Br}_{0,92}\text{I}_{0,08}$; 2 - $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05}$; 3 - $\text{Ag}_{0,99}\text{Tl}_{0,01}\text{Cl}_{0,20}\text{Br}_{0,79}\text{I}_{0,01}$; 4 - $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$.

Исследованы механические свойства кристаллов и ИК-световодов: предел прочности ИК-световодов на разрыв (рисунок 12), коэффициент Пуассона, модуль Юнга и модуль сдвига кристаллов в зависимости от их состава. Полученные закономерности позволяют сделать вывод, что увеличение содержания

иодида одновалентного таллия в кристаллах твердых растворов на основе галогенидов серебра и ТII приводит к повышению прочности ekstrудированных из кристаллов световодов.

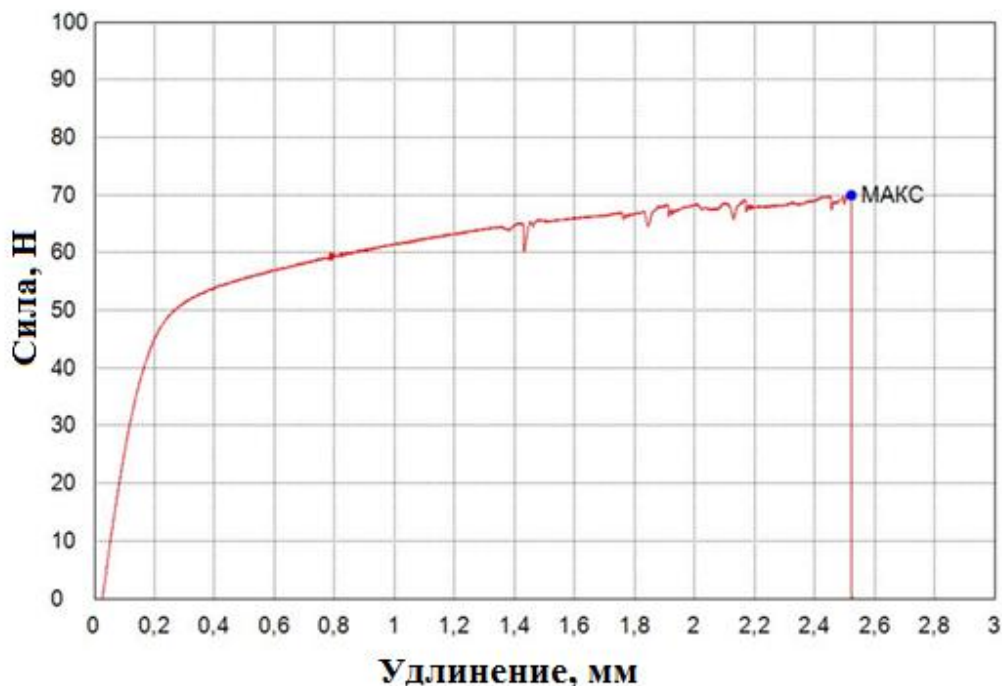


Рис. 12. Диаграмма растяжения ИК-световода состава в мас. %:

AgBr- 95,0, ТII – 5,0

В пятой главе рассмотрено применение новых кристаллов, а также ранее разработанных кристаллов системы AgCl-AgBr и ИК-световодов на их основе в таком направлении как анализ химических соединений и мониторинг реакций между ними методом ИК-Фурье спектроскопии.

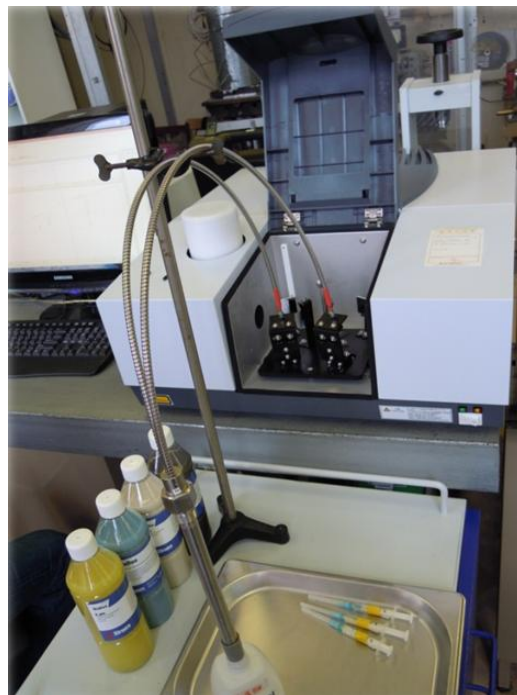
Автором совместно с коллегами разработаны три конструкции оптоволоконных зондов для ИК-Фурье спектроскопии с различными типами съемного чувствительного элемента, предназначенного для работы с разными типами сред с точки зрения температуры, давления и показателя кислотности исследуемой среды. На рисунке 13 изображен оптоволоконный зонд с чувствительным элементом типа «петля». При использовании КРТ детектора возможно определение состава исследуемого вещества в диапазоне длин волн от 1,28 до 15,38 мкм, где левая граница обусловлена рабочим диапазоном спектрометра, а

правая – самим КРТ-детектором. Чувствительность измерений составляет десятые доли процента с точностью $\pm 5\%$.



1

Рис. 13. Оптоволоконный зонд с петлей
для ИК-Фурье спектрометра (1);
ИК-зонд в действии (2)



2

Проведенные исследования выявили возможности использования фотостойких, с расширенным диапазоном пропускания фотонно-кристаллических ИК-световодов на основе галогенидов серебра и таллия в ряде перспективных и инновационных направлений.

Выводы

1. Впервые в программе SMTP проведены моделирование геометрии распространения волоконных мод и визуализировано поле моды для множества эффективных показателей преломления одно- и многомодовых ИК-световодов, изготовленных из кристаллов систем AgCl-AgBr и AgBr-TlI , для работы на длине волны 10,6 мкм. Рассчитаны фундаментальные характеристики фотонных ИК-световодов, предназначенных для работы в спектральном диапазоне 2,0 – 40,0 мкм.

2. Построен фрагмент фазовой диаграммы системы AgBr-TlI с содержанием TlI до 8 мол. % в AgBr. На основании этих данных подобраны режимы выращивания новых фотостойких кристаллов. Составы кристаллов твердых растворов $\text{Ag}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$ ($0,003 \leq x \leq 0,040$; $0,066 \leq y \leq 0,246$; $0,004 \leq z \leq 0,048$) подобраны на основании экспериментальных исследований.
3. С помощью моделирования и экспериментально установлено, что для экструзии световодов на основе кристаллов галогенидов серебра, легированных TlI и имеющих кубическую сингонию (структурный тип NaCl), необходимо применять монокристаллические заготовки ориентации [100]. Рассчитаны и изготовлены три контейнера с набором матриц различного диаметра для экструзии микроструктурированных ИК-световодов.
4. Впервые для работы на длине волны 10,6 мкм смоделированы световоды с увеличенным диаметром поля моды 98 и 40 мкм, с составом матрицы $\text{Ag}_{0,86}\text{Tl}_{0,14}\text{Br}_{0,86}\text{I}_{0,14}$ и вставками состава $\text{Ag}_{0,89}\text{Tl}_{0,11}\text{Br}_{0,89}\text{I}_{0,11}$. Изготовлен световод с рассчитанным диаметром поля моды 40 мкм и подтвержден его одномодовый режим работы.
5. Впервые проведены исследования по определению оптических и механических свойств кристаллов и ИК-световодов: показатель преломления ($\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75} - 2,200$, $\text{Ag}_{0,98}\text{Tl}_{0,02}\text{Br}_{0,98}\text{I}_{0,02} - 2,220$, $\text{Ag}_{0,95}\text{Tl}_{0,05}\text{Br}_{0,95}\text{I}_{0,05} - 2,230$ с точностью $\pm 0,001$), оптические потери (0,1 – 0,4 дБ/м в зависимости от состава на длине волны 10,6 мкм), спектральное пропускание (от 0,4 до 40,0 мкм), фотостойкость. Изучено пространственное распределение вытекающих из световода мод в дальнем поле. Определена прочность на разрыв ИК-световодов из кристаллов системы AgBr-TlI, содержащих TlI от 0,5 до 7,0 масс. %.
6. Установлена зависимость оптических и механических свойств от содержания иодида таллия (I) в составе исходных кристаллов: увеличение концентрации TlI в материале ИК-световода обеспечивает нанокристаллическую структуру световодов, что обуславливает повышенную фотостойкость, расширение диапазона пропускания, уменьшение оптических потерь и упрочнение структуры ИК-световода.

7. Разработан и изготовлен оптоволоконный зонд с различными типами датчиков. На примере систем «ацетон-этиловый спирт» и « $C_8H_8Fe(CO)_3$ – этиловый спирт» определена чувствительность двух типов датчиков: с одинарной и двойной петлей. Также рассмотрены иные перспективные направления использования ИК-световодов: лазерная медицина, космические исследования, волоконные лазеры.

Список цитируемой литературы

1. Lewi T., Shalem S., Tsun A., Katzir A. Silver halide single-mode fibers with improved properties in the middle infrared. // Applied physics letters. 2007. V. 91. P. 251112-1 – 251112-3.
2. Корсаков А.С., Жукова Л.В., Корсакова Е.А., Жуков В.В., Корсаков В.С. «Термодинамическое исследование кристаллов системы AgBr-ТII и получение ИК-световодов нанокристаллической структуры на их основе»././ «Цветные металлы» № 4. 2013 г. С. 62-66.
3. Wallner O., Leeb. W.R., Flatscher R. Design of spatial and modal filters for nulling interferometers. // Proc. SPIE. 2003. V. 4838. P. 668-679.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Жукова Л.В., Примеров Н.В., Корсаков А.С., **Чазов А.И.** «Кристаллы для ИК-техники $AgCl_xBr_{1-x}$ и $AgCl_xBr_yI_{1-x-y}$ и световоды на их основе»././ Неорганические материалы. 2008. Т.44. №12. С.1516-1521.
2. Корсаков А.С., Жукова Л.В., Корсакова Е.А., **Чазов А.И.** «Термодинамическое исследование диаграмм фазовых равновесий кристалл – расплав в гетерогенной системе AgBr- ТII»././«Расплавы» № 6. 2010 г. С. 76 – 84.
3. Zhukova L., Korsakov A., **Chazov A.** Vrublevsky D., Zhukov V. «Photonic crystalline IR fibers for the spectral range of 2-40 μm ». // Applied optics, Vol. 51 Issue 13, pp. 2414-2418 (2012)
4. Zhukova L.V., Primerov N.V., **Chazov A.I.**, Korsakov A.S. «Single-mode crystal infra-red light pipe 36th international exhibition of inventions, new techniques and products». // Geneva. 2008. P. 133.

5. **A. Chazov**, A. Korsakov, L. Zhukova, D. Vrublevsky, V. Zhukov, S. Kortov «Modeling and experimental research of nano- and microstructurized IR fibers (2-40 μm) based on defective crystals»// Advanced Photonics Congress, Nonlinear Photonics Conference, OSA Technical Digest (online), Specialty Optical Fibers (SOF) 2012, paper: STu3F.3, 17-21 June 2012, Colorado Springs, Colorado, USA.
6. Zhukov V.V., Piljugin V.P., **Chazov A.I.** «Single and multi mode silver halide photonic fibers»// 4th International Symposium on Instrumentation Science and Technology, Harbin, 2006. Journal of Physics: Conference Series (JPCS). P. 109.
7. Zhukova L.V., Zhukov V.V., Shulgin B.V., Gorkunova S.I., Raikov D.V., **Chazov A.I.** «Mixed silver halide scintillators. Book of abstract 6th»// European Conference on Luminiscent Detectors and transformers of Ionizing Radiation, Lviv, Ukraine, 2006, p.79.
8. **A. Chazov**, L. Zhukova, D. Vrublevsky, V. Korsakov, V. Zhukov, N. Terlyga «AgBr-TlI, AgBr-KRS-5 photonic crystals and fibers based on them for Middle and Far infrared»// Advanced Photonics Congress, Nonlinear Photonics Conference, OSA Technical Digest (online), Nonlinear Photonic (NP), Bragg Grating, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (BGPP) 2012, paper: SM2E.3, 17-21 June 2012, Colorado Springs, Colorado, USA.
9. A. Korsakov, L. Zhukova, D. Vrublevsky, **A. Chazov**, V. Korsakov, V. Kortov «Fiber probe for the spectral range of 2-45 μm for IR-Fourier spectrometer»// Imaging and Applied Optics Congress, OSA Technical Digest (online), Fourier Transform Spectroscopy (FTS) 2013, paper: FTu3D.5, 23-27 June 2013, Arlington, Va., USA.
10. Жукова Л. В., Гусельников А. В., Корсаков А. С., **Чазов А. И.** «Инфракрасные световоды на основе твёрдых растворов галогенидов серебра»// Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ, серия химическая. Екатеринбург. 2005. №5(57). С. 219-221.
11. Жукова Л. В., Булатов Н. К., Гусельников А. В., Корсаков А. С., **Чазов А. И.** «Высокоочищенные кристаллы галогенидов серебра для ИК-волоконной оптики»// Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ, серия химическая. Екатеринбург. 2005. №5(57). С. 78-81.

12. Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Примеров Н.В., Жуков В.В. «Дефектные галогенидосеребряные кристаллы для инфракрасной волоконной оптики»././ Сборник трудов IV Межрегиональной молодежной научной школы "Материалы нано-, микрооптоэлектроники: физические свойства и применение". Саранск: изд-во Мордовского Университета. 2005. С. 152.
13. Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Примеров Н.В., Жуков В.В. «Нанокристаллические световоды на основе твердых растворов галогенидов серебра»././ VII Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, С.-Пб: изд-во Санкт-Петербург, 2005, С. 109.
14. Жукова Л.В., Гусельников А.В., Корсаков А.С., **Чазов А.И.** «К вопросу технологии получения наноструктурированных ИК-двухслойных световодов на основе галогенидов серебра»././ Сборник тезисов докладов 12ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2005», Москва: изд-во МИЭТ, 2005. С. 63.
15. Жукова Л. В., Примеров Н.В., Шульгин Б.В., Корсаков А.С., **Чазов А.И.** «Новые сцинтилляционные кристаллы и световоды на их основе»././ Сб. тр. пятой межрегиональной молодежной научной школы «Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники: физические свойства и применение». Саранск. 2006. С. 132-133.
16. Жукова Л. В., Булатов Н. К., Гусельников А. В., Корсаков А. С., **Чазов А.И.** «Растворимость галогенидов серебра и таллия (I) в воде и неводных растворителях». // Вестник Уральского государственного технического университета – УПИ, серия химическая. Екатеринбург. 2005. №5(57). С. 68-70.
17. Жукова Л.В., Жуков В.В., Пилюгин В.П., Примеров Н.В., **Чазов А.И.**, Корсаков А.С. «Разработка новых составов галогенидсеребряных кристаллов, фотонных ИК световодов и датчиков на их основе»././ Международный оптический конгресс «Оптика XXI век». Сб. тр. 7 международной конференции «Прикладная оптика – 2006». Санкт-Петербург. 2006. Т.2. С. 300-305.
18. Жукова Л. В., Жуков В. В., Примеров Н. В., **Чазов А. И.**, Корсаков А. С. «Разработка и производство нанокристаллических новых кристаллов и ИК све-

товодов»././ Международнй оптический конгресс «Оптика XXI век».Сб. тр. 7 Международной конференции «Прикладная оптика - 2006». Санкт – Петербург. 2006. Т. 2. С. 217-221.

19. Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Жуков В.В., Корсаков А.С. «Проектирование и изготовление нанокристаллических одномодовых ИК-волокон на основе кристаллов галогенидов серебра»././ Международнй оптический конгресс «Оптика XXI век». Сб. трудов междунар. конф. «Прикладная оптика – 2008». Санкт-Петербург.2008. Т.2. С.287-291.

20. Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Жуков В.В., Корсаков А.С. «Дефектные кристаллы $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_{1-x-y}$ (ТИ) для ИК-световодов»././ Международнй оптический конгресс «Оптика XXI век». Сб. трудов междунар. конф. «Прикладная оптика – 2008». Санкт-Петербург.2008. Т.2. С.133-137.

21. Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Корсаков А.С. «Одномодовые кристаллические инфракрасные световоды»././ Научно-технический журнал «Фотонн-экспресс». 2009. № 6(78). С. 37-39.

22. Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Корсаков А.С., Жуков В.В. «Нанодфектные кристаллы твердых растворов галогенидов серебра». // Научно-технический журнал «Фотонн-экспресс». 2009. № 6(78). С. 162-165.

23. Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Корсаков А.С., Жуков В.В. «Организация производства нанодфектных кристаллов и нанокристаллических одно- и многомодовых ИК-световодов»././ Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XIX Российской молодежной научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева. Екатеринбург: УрГУ, 2009. С. 84-87.

24. Жукова Л.В. Моделирование и выращивание новых нанодфектных ИК-кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра/ Жукова Л.В., Корсаков А.С., **Чазов А.И.**, Корсакова Е.А., Врублевский Д.С., Корсаков В.С., Жуков В.В././ Международнй оптический конгресс «Оптика XXI век «Сборник трудов девятой международной конференции «Прикладная оптика 2010». С.П. 2010. Т2. С. 99-104.

25. Жукова Л.В. Синтез нанодфектных ИК-кристаллов и световодов на их основе с размерными эффектами наноструктуры/ Жукова Л.В., Корсаков А.С., **Чазов А.И.**, Корсаков В.С., Врублевский Д.С., Корсакова Е.А., Жуков В.В.// X Юбилейная международная научная конференция «Химия твёрдого тела: наноматериалы, нанотехнологии» Ставрополь. СевКавГТУ. 2010г. С. 310 – 313.
26. Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Корсаков А.С., Врублевский Д.С., Корсакова Е.А. «Исследование и разработка нано- и микрокристаллических ИК-световодов»././ Фотон-экспресс 2011. № 6. С. 200-201.
27. Жукова Л.В., Шульгин Б.В., Горкунова С.И., Райков Д.В., **Чазов А.И.** «Кристаллический сцинтиллятор Лия-3»././ Патент РФ № 2284044. Заявл. 13.05.2005. Оpubл. 20.09.2006. Бюл. № 26.
28. Жукова Л.В., Примеров Н.В., **Чазов А.И.**, Корсаков А.С., Жуков В.В. «Одномодовый двухслойный кристаллический ИК-световод». // Патент РФ №2340920. Заявл. 23.08.2007. Оpubл. 10.12.2008. Бюл. № 34.
29. Жукова Л.В., Примеров Н.В., **Чазов А.И.**, Корсаков А.С. «Одномодовый кристаллический ИК-световод». // Патент РФ №2340921. Заявл. 28.08.2007. Оpubл. 10.12.2008. Бюл. № 34.
30. Чазов А.И., Жукова Л.В., **Корсаков А.С.**, Жуков В.В. «Одномодовый двухслойный кристаллический инфракрасный световод». // Патент РФ №2413257. Заявл. 24.02.2009. Оpubл. 27.02.2011. Бюл. № 6.
31. Корсаков А.С., Гребнева А.А., Жукова Л.В., **Чазов А.И.**, Булатов Н.К. «Оптический монокристалл». // Патент РФ №2413253. Заявл. 24.02.2009. Оpubл. 27.02.2011. Бюл. № 6.